

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—132079

⑮ Int. Cl.³
C 10 C 3/00
D 01 F 9/14

識別記号

庁内整理番号
6692—4H
7195—4L

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月6日
発明の数 5
審査請求 有

(全 16 頁)

⑭ カーボンファイバーとその原料の製造方法

41101 アシユランド・ジャクソン・アベニュー2740

⑯ 特 願 昭57—219116

⑰ 発 明 者 クリフオード・ワード

⑱ 出 願 昭57(1982)12月14日

アメリカ合衆国ケンタツキー州
41230 ルイザ・ウエスト・メイン321

優先権主張 ⑲ 1981年12月14日 ⑳ 米国(US)
㉑ 331443

㉒ 発 明 者 ウィリアム・アール・ソーラン
アメリカ合衆国ケンタツキー州
41169 ラツセル・アーリントン・ブレイス110

㉓ 出 願 人 アシユランド・オイル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ケンタツキー州
41101 アシユランド・アシユランド・ドライブ2000

㉔ 発 明 者 ジョン・ダブリュー・ニューマン
アメリカ合衆国ケンタツキー州

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名
最終頁に続く

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

カーボンファイバーとその原料の製造方法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

- (1) 安定化時間が短い、カーボンファイバー製造用に特に適した石油ピッチであつて；ピッチ中に存在する水素のモル数を基準として約20モル%から約40モル%のアルファ水素を含む芳香族分の多い石油ピッチから成り、少くとも約250℃の軟化点、約15重量%から約40重量%のキシレン不溶分、約0重量%から約5.0重量%のキノリン不溶分、約0.1重量%から約4重量%の硫黄含有量、65重量%から90重量%のコーキング値、及び0%から約5重量%のメソフェーズを持つ、石油ピッチ。
- (2) 軟化点が少くとも265℃であり全水素原子のうちのベータ水素原子のパーセンテージが好ましくは2%から15%、より好ましくは約6%から10%である、特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質。

- (3) キシレン不溶分が18%から35%であり、コーキング値が75重量%から85重量%であり、硫黄含有量が1.6%から2.8%であり、キノリン不溶物が1.0%より少ない、特許請求の範囲第2項に記載のピッチ物質。
- (4) 軟化点が少くとも290℃である、特許請求の範囲第3項に記載のピッチ物質。
- (5) 特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質からつくられるカーボンファイバー。
- (6) ファイバーの直径が1ミクロンまたはそれより大きい、特許請求の範囲第5項に記載のカーボンファイバー。
- (7) 特許請求の範囲第3項に記載のピッチ物質からつくられるカーボンファイバー。
- (8) ファイバーの直径が1ミクロンまたはそれより大きい、特許請求の範囲第7項に記載のカーボンファイバー。
- (9) 特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質からファイバーを形成させ、このファイバーをそのガラス転移温度より6℃から11℃低い第一の温

度へ酸化環境中で加熱し、次いで温度をより高温へ上げてファイバーを不融とさせ、そしてその後ファイバーを炭化させる、ことから成るカーボンファイバー製造方法。

00 ビッチの軟化点が少くとも265℃である、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

01 ビッチの軟化点が少くとも290℃である、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

02 第一の温度が約175℃であり、最高の温度が285℃を超える、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

03 第一の温度が約175℃であり、第二の温度が300℃を超える、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

04 ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

05 ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

06 ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第11項に記載の方法。

質的量を除去する十分な時間の間昇温にさらしそれによつて250℃以上の軟化点をもつビッチがつくられることから成り、上記の時間と温度をこのようにつくられるビッチ物質中にできるだけ多くのアルキル基を保存するように選ぶ、約75℃から130℃の軟化点と少量の芳香族不溶分とをもつ変性されていないサーマル石油ビッチからファイバー前駆体物質を製造する方法。

04 時間が5秒から15秒であり、温度が約375℃である、特許請求の範囲第22項に記載の方法。

04(a) デカント油、スラリー油、あるいは他の残油から誘導される石油ビッチを得、このビッチがその中の水素の全重量を基準として約20%から40%のアルファ水素と2%から約15%のベータ水素原子とを含み、このビッチが少くとも約250℃の軟化点、約15重量%から約40重量%のキシレン不溶分、約0重量%から約5重量%のキノリン不溶分、約0.1重量%から約4重量%の硫黄含量、約65重量%から約90重量%のコークス値、及び約0%から

07 ファイバーを不活性雰囲気中で約1200℃の温度へ加熱することによつてあとで炭化させる、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

08 ファイバーを不活性雰囲気中で約1200℃の温度へ加熱することによつてあとで炭化させる、特許請求の範囲第14項に記載の方法。

09 ファイバーを不活性雰囲気中で約3000℃の温度へ加熱することによつてあとで黒鉛化させる、特許請求の範囲第14項に記載の方法。

04 分子量が600より小さい分子種の実質的量を除去しそれによつて少くとも250℃の軟化点をもつビッチがつくられることから成る、約75℃から130℃の軟化点をもつ炭化されていないサーマル石油ビッチからカーボンファイバー前駆体を製造する方法。

02 除去段階が上記の変性されていないサーマルビッチを低分子量種の除去に必要とする短時間の間昇温にさらすことを含む、特許請求の範囲第20項に記載の方法。

02 変性されていないビッチを低分子量物質の実

約5重量%のメソフェーズ含量をもち、

(b) このビッチを溶融し、それからファイバーを形成し、

(c) このファイバーを約100分より短い時間の間約285℃をこえる温度で空気またはその他の酸化剤と接触させることによつて安定化させる、

各段階の組合わせから成る、カーボンファイバー及び(または)グラファイトファイバーへ容易に転化し得る前駆体であるビッチファイバーの製造方法。

04(a) 実質的にすべてのパラフィン系流動成分を流動成分に於てかつ(または)抽出によつて除去して約315℃から540℃の沸点の高芳香族質油がつくられる清澄スラリー油またはサイクル油を熱的に処理し、

(b) 約387℃から約1267℃の軟化点をもつ熱的に分解した石油ビッチをつくるのに十分な温度と圧力に於てかつ十分な時間の間、この高芳香族質油を熱的に分解し、

(c) 前記工程の生成物を約0.1から約0.5トールで約710°Fの温度に於て約5から約15秒の範囲の時間の間、真空蒸留にかける、

各工程の組合わせから成る方法によつて上記ピッチを製造する、特許請求の範囲第24項に記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

石油ピッチからのカーボンファイバーの製造は本明細書に於て引用されている出願中の米国特許出願番号第963,080号(11/22/78 登録)及び963,232号(11/22/78 登録)に開示されている。本特許願はUSSN 06/331443(12/14/1981 登録)の続きである。

カーボンファイバー及びグラファイトファイバー並びにそれらからつくつたコンポジットは軽量航空機、宇宙構造物、自動車部品、スポーツ用具のような広汎な応用に於いて増大する用途を見出しつつある。重量あたりの高強度比のために、これらコンポジットの用途はさらに増えることが将来期待される。

は、改善されたより経済的なファイバーが開発されねばならない。三つの顕著な製造コストはファイバーがつくられる供給原料の製造、ファイバーの紡糸、及び、ファイバーの安定化とその後の最終生成物への転化、のコスト、である。

比較的高価で構造的に高性能のグラファイトファイバーをメソフェーズピッチから製造する際には、最も著しいコストの一つはメソフェーズピッチの製造コストである。たいいてい方法は通常は慣用のピッチを昇温下で数時間にわたつて加熱することを必要とする。例えば、ルイスらの米国特許明細書第3,967,729号、シンガーの米国特許明細書第4,005,183号、及びシユルツの米国特許明細書第4,014,725号に於て、メソフェーズピッチの製造ははじめの供給原料を長時間昇温へ加熱することを必要としている。明らかに、このような方法は時間がかかりコストがかかる。また、メソフェーズピッチは粘度が迅速に上がり紡糸に不適当となるので、ある特定時間加熱することに注意を払わねばならない。

代表的にはカーボンファイバーまたはグラファイトファイバーの製造に於ては、炭素質物質を熔融し、慣用の紡糸技術によつて糸またはフィラメントに紡糸し、その後、フィラメントをカーボンファイバーまたはグラファイトファイバーへ転化させる。慣習的には、紡糸フィラメントは酸化雰囲気中の熱処理によつて安定化、すなわち、不融性となされ、その後、不活性雰囲気中でより高温へ加熱してそれをカーボンファイバーまたはグラファイトファイバーへ転化する。

在来の技術はカーボンファイバーまたはグラファイトファイバーを製造するのに利用できる多くの各種炭素質物質(ときにはファイバー前駆体とよぶ)を開示している。しかし、二つの最も顕著な商業的方法是メソフェーズピッチあるいはポリアクリロニトリルを採用している。このような物質の使用により高強度グラファイトファイバーを製造することができる。

カーボンファイバーまたはグラファイトファイバーが商業的応用に於てより広く受け容れられる

ポリアクリロニトリルからのグラファイトファイバーまたはカーボンファイバーの製造はまたその工程に於て比較的高価な供給原料を使用する。一般的には、ポリアクリロニトリルからのファイバー製造の総コストはメソフェーズピッチからカーボンファイバーまたはグラファイトファイバーを製造するコストにほぼ等しいと考えられている。いずれの方法によつても、グラファイトファイバーの最終コストは現在ポンドあたり15ドルから50ドルである。

ポリアクリロニトリルまたはメソフェーズピッチからつくられる商業的ファイバーの大部分はあとでグラファイトファイバーへ転化されたファイバーであつた。グラファイト化程度のために、カーボンファイバー製造に要する温度よりもそれが高いとしても、グラファイトファイバーはカーボンファイバーより製造コストがずっと高い。しかし、グラファイトファイバーのある機械的強度は一般にはカーボンファイバーよりもすぐれている。

過去に於ては、ピッチをメソフェーズ状態へま

ず転化させることなしにピッチ物質からカーボンファイバーを製造する試みがなされた。各種の理由で、これらの試みは全く成功せず、現在でも、非メソフェーズピッチ材料から中間的機械性質をもつ低コストカーボンファイバーを例えばアスベスト代替市場のためにつくる商業的に経済的な方法は、その必要性が存在している。

ファイバー前駆体の望ましい特性と望ましくない特性は従来の技術に於て開示されている。例えば、フラーらの米国特許明細書第3,959,448号はコールタールピッチの軟化点が上がると安定化時間を短くし得ることを示している。しかし、付随する欠点が認められ、すなわち、200℃以上の軟化点をもつコールタールピッチからファイバーを紡糸することはきわめて困難である。例えば、ターナーらの米国特許明細書第3,767,741号を見られたい。同様に、ピッチからつくったカーボンファイバーの取扱いは比較的困難である。例えば、キムラらの米国特許明細書第3,639,953号を見られたい。

るために、ピッチ材料への添加に関して従来技術に示されている。例えばパールらの欧州特許出願80400136(28・01・80登録)、パールらの「カーボン」第16巻、439-444頁(ペルガモン・プレス社、1979年)、及びオータニの米国特許明細書第3,629,379号を見られたい。

グラファイトファイバー製造に使用するためのメソフェーズ製造を指向した従来技術の多くのものの先入主と対照的に、本発明ははるかに低コストでカーボンファイバーへ迅速に加工できかつアスベストが現在使用されている多くの応用に於て使用することを可能とさせるすぐれた中間的性質をもつ、非メソフェーズの芳香族分の多いピッチの製造を、本発明は指向している。

本発明の一つの重要な目的は、高価なメソフェーズピッチを生成させることなく、慣用の芳香族分の多い石油誘導ピッチからカーボンファイバーを製造する経済的に可能な方法を提供することである。本発明のもう一つの重要な目的は、容易に

オータニらの米国特許明細書第3,629,379号は高真空蒸溜と組合わせた昇温下での熱処理の使用、及び、反応活性種(パーオキサイド、ハロゲン化金属、など)の混合物と組合わせた昇温下での加熱処理を行なつて溶融紡糸または遠心紡糸に適したピッチをつくることを教えている。加熱処理工程は約1時間であり、蒸溜工程は約3時間であり、すべての操作は連続式でなく回分式である。オータニはまた脂肪族成分を減らして炭化中のガス放散を制限することの望ましさ、及び上記引用の反応活性種を用いて炭化用ピッチファイバーをつくるのに要する安定化時間を減らすことを教えている。

軟化点のほか、ピッチ材料のその他の性質も重要である。例えば、不純物及び粒状物の存在、分子量及び分子量範囲、及び芳香族性度、である。また、ピッチ材料の化学的組成は、特に炭化前のファイバーの安定化に関するかぎり重要である。実際に、各種の添加剤及び他の技法は、迅速かつ容易に安定化され得るピッチファイバーを提供す

安定化できかつ高強度コンポジットの使用に適したカーボンファイバーを形成するよう炭化し得る高い反応をもつ、改善された高軟化点の、すなわち、249℃(480°F)またはそれ以上、好ましくは266℃(510°F)またはそれ以上の軟化点の芳香族分の多い石油誘導ピッチを提供することである。もう一つの目的はアスベスト置換型のカーボンファイバーを提供することである。もう一つの重要な目的はピッチをより高温軟化点物質へきわめて短時間の蒸溜時間、好ましくは約1秒から30秒、より好ましくは5秒から25秒、最も好ましくは約5秒から15秒の間に転化してメソフェーズピッチの形成をさけるようにする方法を提供することである。

本発明の他の重要な目的は、ファイバーが直径が小さく従つて迅速に安定化でき、かつ工程中の取扱いに対して耐久性をもつ芳香族分の多い物質からつくられるカーボンファイバーを提供することである。本発明のこれらの目的及びその他の目的は以下の記述と実施例から当業熟練者にとつて

明らかである。

本発明の一つの特徴は、カーボンファイバー製造に於て約80-90重量%のノルマルヘプタン不溶分 (ASTM D-3279-78) と第1表に示す性質をもつ高軟化点で非メソフェーズの急速安定化可能の芳香族分の多いピッチ材料を調製及び利用することである。

第1表

性 質	ASTM試験番号	値
軟化点, °C	D-3104	少くとも249
キシレン不溶分, %	D-3671	15-40
コーキング値, %	D-2416	65-90
ヘリウム密度, g/cm ³	※	約1.25-1.32に於て、
硫黄, %	D-1552	0.1-4.0

※ ベックマンピクノメータで測定、25°Cに於けるg/cc。パーセントの数字は重量%である。

本発明のもう一つの特長は、原油蒸留からあるいは最も好ましくは石油溜分の接触分解からの芳香族性重質スラリー油の加熱分解から得られる酸化されていない炭素質ピッチであるピッチ材料

蒸発器を使用することである。

約550以下の分子量をもつ物質の25重量%以上、好ましくは25から50重量%、最も好ましくは45から55重量%を除去することが特に好ましい。

本発明のもう一つの重要な面はケラーの米国特許明細書第3,755,525号、ハーティングラの米国特許明細書第3,825,380号、及びブントインの米国特許明細書第3,849,241号に於て開示されているメルトブロー法を使用して高軟化点ピッチをファイバーの連続マットの形に加工することである。連続フィラメントファイバーはまた上記引用のダイ技術を用いて製造することができる。

この技術はポリプロピレンのような重合物質へうまく応用されてきたが、我々は高品質のピッチファイバーマットの製造を可能とさせるメルトブロー法の修正に成功したのである。

本発明はきわめて細い径、例えば約6から30ミクロン、より可能性のあるのは約8から20ミ

クロン、上述の芳香族分の多いピッチ材料を製造することである。それはさらに芳香族分の多いサーマル石油ピッチとしてさらに特徴づけることができる。本発明のピッチを必ずしも同等でない各種ピッチの製造は既知であり、ナツシュの米国特許明細書第2,768,119号、及びベルの米国特許明細書第3,140,249号に示されている。これらのより慣用的なピッチの性質は第2表に於てさらによく規定されている。

本発明のもう一つの重要な面は上述の石油ピッチを低分子量種の除去によつて本発明のより高い軟化点の芳香族分の多いピッチへ転化する方法である。オートニの中の前述の数多くの慣用技術を用いることができ、例えばさきに指摘した通りの慣用のパッチ式真空蒸溜であり、連続式の平衡フラッシュ蒸溜が好ましい。このピッチをより高い軟化点の物質へ転化する良好な方法は、モンテイの米国特許明細書第3,348,600号及びモンテイの米国特許明細書第3,349,828号に於て示されるタイプの短滞留時間の塗布膜 (wiped film)

クロン、そして最も選択的には約10から14ミクロンのファイバーの製造を可能とさせるものである。このような直径をもつファイバーはより太い直径のファイバーが適しなかつたいくつかの特殊な応用を可能とする。

何らかの理論に束縛されたくないが、本発明の改良された結果は軟化点を上げ芳香族分を多くするための処理時間が目的的にきわめて短かく促たれる事実に基づくものと信じられている。時間を短かく保ちピッチ材料を過度に処理しない場合に、ピッチ中に存在するアルキル基は高軟化点ピッチ製造中の熱的脱アルキル化によつて破壊されることなくまた除かれない。全水素のうちのアルファ水素のパーセンテージは約20から40、より好ましくは約25から約35、最も好ましくは約28から約32である。全水素原子中のベータ水素のパーセンテージは従つて約2%から15%、より好ましくは約4%から12%、そして最も好ましくは約6%から10%である。全水素原子中のガンマ水素原子のパーセンテージは従つて

好ましくは約1%から10%、より好ましくは約3%から9%、そして最も好ましくは約5%から8%である。

パールらの「ピッチの温和な空気酸化中の化学変化」〔カーボン、第16巻、439-444頁(1978年)〕に於て、コールタールピッチと比べてより大きい石油ピッチの反応性は石油ピッチ中のアルキル(メチル、エチル)側鎖の高濃度に基因することを認めている。本発明のピッチの軟化点のはんの僅かの高濃露出によつて実質的に上がる方法を利用することによつて、これらの望ましいアルキル側鎖は保存される。その上、以下で認められる通り、ピッチの化学的組成は、安定化速度の観点から、増強される。このことはピッチの反応性を保存しかつファイバー安定化に要する時間を大いに短縮させる。

本発明にかつ含まれる基本的工程は以下のものを含む：

1. 高度に芳香族質であるスラリー油から石油ピッチを生成させ、このピッチを真空フラッシュ蒸

中で安定化させ、

4. 工程3の得られた不融性ロービングまたはマットの生成物を約1000℃(1832°F)から3000℃(5500°F)、より好ましくは約900℃から1500℃、最も好ましくは約1000℃から1200℃の温度へ、それらを炭化またはグラファイト化するためにさらに加熱する。

出発ピッチ材料：

本発明の方法に於て用いられる出発石油ピッチは石油溜分の接触分解に於て生成する重質スラリー油から製造された芳香族ベースの酸化されていない炭素質ピッチである。それはまた芳香族を高度に含有する酸化されていないサーマル石油ピッチとして特長づけることができる。これらのピッチはその融点にきわめて近い温度に於て剛性のままである。この酸化されていない出発石油ピッチの好ましい製造方法は、出発物質として、実質上すべてのパラフィンを流動接触分解に於て除去した清澄スラリー油またはサイクル油を使用する。

溜または塗布膜蒸発にかけて、好ましくは少くとも249℃(480°F)、より好ましくは約265℃(510°F)またはそれ以上、そして最も好ましくは254℃から266℃(490°Fから511°F)の軟化点をもつ独得のピッチを、ASTM法D-3104によるメトラー軟化点装置によつて測定して約77℃から122℃、好ましくは約122℃の軟化点をもつ変性されていないサーマル石油ピッチを処理することによつてつくり、

2. 工程1の高軟化点の芳香族成分の多いピッチを、好ましくは上述諸特許に記載のメルトブロー法を使用することによつてピッチファイバーのロービングまたはマットへ変換させ、

3. ピッチへ反応性種を添加することなく200分以内で、より好ましくは100分以内、最も好ましくは約50-90分以内に、工程2に於て生成したピッチファイバーのロービングまたはマット生成物を約80℃(356°F)から310℃(590°F)の間の温度の酸化雰囲気中に於て、好ましくは酸化条件下の連続式多段熟処理装置の

流動接触分解がスラリー油またはサイクル油から実質上すべてのパラフィンを除去するほどに十分きびしくない場合には、パラフィンはフルフラールで以て抽出せねばならない。いずれの場合に於ても、得られる出発物質は約315℃から540℃の沸点の高芳香族質油である。この油は約387℃から約126.7℃の軟化点をもつ熱分解石油ピッチを生ずるのに十分な時間の間、昇温昇圧下で熱分解される。いくつかのその他の酸化されていない石油ピッチ生成物の製造は、アッシュランド石油ピッチ240のように必ずしも使用に適しているとは考えられないが、ナツシュの米国特許明細書第2,768,119号及びベルらの米国特許明細書第3,140,249号に記載されている。第II表は本発明で使用する出発物質としての用途に適した四つの酸化されていない市販の石油ピッチ(A、B、C及びD)の比較性質を示している。

ピッチのアルファ及びベーター水素：

本明細書の他の個所に於て述べる通り、アルファ水素及びベーター水素(すなわち、アルキル側

鎖)の保存は本発明の一つの特定の特色である。上述のアルファ及びベータ水素のパーセンテージはすべての処理が完了してピッチファイバーが形成する後に於てもピッチ中に保存される。

アルファ及びベータ水素の含有量は核磁気共鳴(NMR)法によつて分析的に決定することができる。この方法はまた他の水素のタイプ(芳香族的、など)の濃度も決定する。

ピッチ軟化点:

本発明の軟化点は当工業に周知の方法、好ましくは、本発明のピッチのもつ高軟化点の見地からステンレス鋼製ボールとカップ及び高温炉を使用するよう変形したASTM №D-3104 によつて測定する。軟化点は好ましくは少なくとも249℃、より好ましくは約265℃から274℃、最も好ましくは約254℃から約266℃の範囲にある。

ピッチのキシレン不溶分:

本発明の物質のキシレン不溶分含量は約0から約40重量%、より好ましくは約0から約35重

量%、最も好ましくは約0から32重量%の範囲にあるべきである。キシレン不溶分はASTM №D-3671を含めた当工業周知の方法によつて測定する。

ピッチのキノリン不溶分:

本発明のピッチのキノリン不溶分は約0から約5重量%、より好ましくは約0から約1重量%、最も好ましくは約0から約0.25重量%である。キノリン不溶分は一般には触媒または遊離カーボンあるいはメソフェーズカーボンのいずれかを示し、できるだけキノリン不溶分含量が低いことが好ましい。

ピッチの硫黄含量

本発明のピッチの硫黄含量は供給原料物質の含量によつて決定されるが、できるだけ低いことが好ましい。約0.1から約4重量%、より好ましくは約0.1から約3重量%、及び最も好ましくは約0.1から約1.5重量%、の硫黄含有量を本発明の場合使用できる。環境的考慮及びピッチからの硫黄のガス化によつておこるファイバー品質の崩壊

から低硫黄含量が望まれる。硫黄含量はASTM №-1551またはその他の当工業周知の他の方法によつて容易に測定される。

ピッチのコーキング値:

本発明のピッチのコーキング値は一般的にはASTM №D-2416によつて測定され、好ましくは、ピッチ全重量を基準として約65から約90重量%、より好ましくは約70から85重量%、最も好ましくは約75から約85重量%の範囲にある。より高いコーキング値もちろんあり、コーキング値は最終のカーボンファイバー中に安定化及びすべての他の工程が完了したのちに残留するカーボンのパーセントを大いに表わすものであるからである。

ピッチのメソフェーズ含量:

本発明のピッチのメソフェーズ含量は5%程度のあるいはそれ以上に多い量も特殊の場合には許容されるかもしれないができるだけ少ない方が好ましい。一般的には、経済的考慮のために、約0%から約5重量%、より好ましくは0から約1重

量%、最も好ましくは約0から約0.25重量%の量のメソフェーズが本発明の場合有用である。ピッチのメソフェーズ含量はキノリン不溶分により、あるいは、直交偏光フィルタを使用し偏光下の顕微鏡下に存在するメソフェーズの面積を測定(次いで容積及び重量として計算)することによる光学顕微鏡法により測定できる。

第Ⅱ表

試 験		ピッチA	ピッチB	ピッチC	ピッチD
軟化点 (℃)	ASTM D-2319	78.3	115.6	115.6	126.7
密 度 (g/cc)	ヘンクマン Hc Pyc	1.192	1.228	1.210	1.239
Mod.Con.カーボン (重量%)	ASTM D-2416	37.8	51.0	50.4	53.1
フラッシュ coc (℃)	ASTM D-92	316	307.2	312.8	312.8
硫 黄 (重量%)	ASTM D-1551	2.73	2.0	1.03	2.5
キシレン不溶分 (重量%)	ASTM D-2317	0.7	5.0	2.2	5.8
キノリン不溶分 (重量%)	ASTM D-2318	0.11	なし	なし	なし

ブルックフィールド粘度
(%2 スピンドル使用)

温度 F (°C)	粘度、センチポイズ
350 (177)	40 395 515 2000
325 (163)	60 - - -
300 (149)	140 - - -

本発明に於て使用する好ましい酸化されていない成分増強石油ピッチは、他の元素を除外して考へて、約93重量%から約95重量%の炭素と約5重量%から約7重量%の水素を含有している。酸素、硫黄、及び塩素のような炭素及び水素以外の元素は望ましくなく、約4重量%より多く存在すべきではなく、好ましくは4%以下である。ピッチは加工処理の結果低濃度の硬い粒子を含有するかもしれない。粒状物質の存在または非存在は分析的に決定でき、これもまた全く望ましくないものである。好ましくは粒状物質は0.1%以下、より好ましくは0.01%、最も好ましくは0.001%以下である。例えば、問題とするピッチの試料はベンゼン、キシレンあるいはキノリンのような

芳香族溶剤中に溶かして通過することができる。400°Cまでの昇温下で軟化しないフィルター媒体上の何らかの残渣の存在(標準の毛細管融点装置によつて調定)は硬い粒子物質の存在を示す。適性についての別の試験に於ては、問題とするピッチを特定寸法のオリフィス中に強制的に入れる。オリフィスの閉塞は許容できない大粒子の存在を示す。灰分も硬い粒子不純物を確認するのに使用できる。

アシュランドオイル社により記号A-240として供給されているピッチは上述の諸要請を満たす市販の酸化されていない石油ピッチである。本明細書に於て引用しているスミスらの「石油ピッチの特性づけと再生性」に於てより詳細に記述されている。それは以下の特性をもっている：

第Ⅱ表		
試 験	方 法	代表的分析値
軟化点	ASTM D-2319	120°C
密度、g/cc, 25°C	ベックマン ビクノメーター	1.230
コーキング値	ASTM D-2416	52
開放式引火点、(coc)°C	ASTM D-92	312
灰分、重量%	ASTM D-2415	0.16
BI 0重量%	ASTM D-2317	5
QI 0重量%	ASTM D-2318	なし
硫黄、重量%	ASTM D-1552	25%
蒸溜(重量%)	ASTM D-2569	
0-270°C		0
270-300°C		0
300-360°C		24.5
比熱、(カロリー/g)	計 算	
-5°Cに於て		0.271
38°C "		0.299
93°C "		0.331
140°C "		0.365
粘度、(センチポイズ)		
325°F(163°C)	ブルックフィールド	273.4
350°F(177°C)	サーモセル	866
375°F(191°C)	モデルLVT	362
400°F(204°C)	スピンドル#18	162

本発明の高軟化点をもつ芳香族分の多い好ましいピッチ材料をつくるために、第Ⅱ表のピッチを軟化点を約249°C(480°F)またはそれ以上へ上げ、第Ⅰ表に示した特性を付与するように処理する。このようにしてつくつたピッチは非メソフェーズのピッチである。非メソフェーズが約5重量%より少ないピッチを意味する。このようなピッチは一般には当業に於て等方性ピッチとよばれ、例えばあらゆる方向の軸に沿つて測定するときと同じ値の光線透過のような物理的性質を示すピッチである。

このようなピッチ材料を製造する努力に於て、各種の方法が試みられてきた。その結果、好ましい技法は塗布膜蒸発器を使用することを含むことが発見された。この技法は生成物の熱的露出時間を減らし、従つてより良好なファイバー前駆体を提供する。適当な塗布膜蒸発器はマサチューセッツ州ウオルサムのアーチザンインダストリー社により製造され、ロートサームの商標で販売されている。これは乱流フィルム(turbulent film)原理で作動する側面の真直ぐな機械的に助けられた薄膜処理機である。この

装置の中に入る供給原料例えばピッチ材料は遠心力によつて加熱された蒸発器の壁へ向けて投げ出されて壁とローターの羽根先端との間に乱流フィルムを形成する。この乱流的に流動するフィルムは蒸発速度と無関係に全壁面を蔽う。材料は僅か数秒間高温へ露出される。ロータサム塗布膜蒸発器は一般には本明細書に於て引用しているモンテイの米国特許第3,348,600号及びモンテイの米国特許第3,349,828号に於て示されている。その'600の特許に於て認められるように、入口と出口の位置を各種に変えることができる。事実、ロータサム塗布膜蒸発器の実際の操作に於ては、供給原料入口(その特許に於て418)は生成物出口であり得ることが決定された。以下は本発明の高軟化点ピッチがいかんして生成するかの例として役立つであろう。

1平方フィート(0.09 m²)の蒸発面をもちローターの羽根が壁から $\frac{1}{16}$ "(1.6mm)はなれたアーチザンロータサム塗布膜蒸発器を使用して、多数の実験を行なつた。使用蒸発器は向流式

の水平型であり、すなわち、液体と蒸気は反対方向に移動する。使用凝縮器は装置の外にあり、実験には機械的真空ポンプの前に一個のトラップを設けて2基使用した。使用した装置は必要とする温度の達成及び維持のためにガラス繊維断熱材で以て嚴重に断熱する。使用した系の模型を第1図に示す。

簡単に説明すると、A-240ピッチ材料を熔融タンク1に於て熔融する。それに先立ち、触媒微分を含む不純物を尹過して除く。配管2を通り背圧バルブ4を経てゼニスポンプ3によつて塗布膜蒸発器5の中にポンプで移送する。塗布膜蒸発器5を貯槽6に入れた熱油によつて加熱し、これは配管7を通して薄膜蒸発器へポンプで移送する。ピッチ材料を薄膜蒸発器5の中で処理するとき、蒸気は配管8を経て逃げ第一凝縮器及び配管10でつないだ第二凝縮器の中で凝縮される。蒸気は次に導管12を通つてコールドトラップ13の中に入り配管14を通つて出る。この系には真空ポンプ15から真空を付与する。補助真空ポンプ

16が主真空ポンプ故障の場合に準備されている。

1時間あたり15から20ポンド(6.75から9.0kg)のピッチ供給速度を使用し、これにより高軟化点のピッチが毎時約10ポンド(4.5kg)生成する。軟化点をあげるのに要する時間は僅かに5秒から15秒である。用いる絶対圧力は約0.1トールから0.5トールである。装置の温度は約377°C(710°F)で安定化される。第IV表は実験記号1008、1009、及び1010の三つの実験の結果を示す。

第IV表

実験 記号	軟化点 °C	キシレン不溶分 %	コーキング値 %	ヘリウム密度 g/cc	収率 %
1008	245	15.2	78.1	1.260	2.69
1009	244	17.6	78.4	1.280	2.79
1010	261	29.1	81.3	1.260	2.61
ASTM番号	D-3104	D-3671	D-2416	*	D-1551

* ベックマンビクノメーターにより25°Cで測定(g/cc)。

比較の目的で、ピッチ材料を次の方法でつくり、実験記号はA-410-VRとした。すべての生

成物は約210°C(410°F)の軟化点をもつていた。前述の慣用的製品A-240ピッチを1ミクロンのガラスファイバー網りフィルターを通して尹過する。約250ポンド(112kg)のこのピッチを慣用の真空蒸発器の中に入れ、次いで343-371°C(650-700°F)へ加熱し、1トールから2トールの間へ真空とした。第V表(A)及び(B)はピッチ製造方法に関する追加情報と得られた性質を提供する。

第V表(A)

実験番号	5521	5522	5693	5855
蒸発器への装填量, kg	114	114	114	114
塔頂, %	30	29.6	28.2	32.0
塔底, %	68.8	70.4	72.0	69.4
真空, mm Hg (絶対値)	1	1	1	1
最終ポット温度, °C	364	364	335	342
蒸留時間, 時間	17.0	13.6	27.7	19.0

第 V 表 (B).

試験	方法	5521	5522	5693	5855
軟化点, °C	D-3104	208	212	212	212
XI, %	D-3671	196	191	216	163
CV, %	D-2416	-	-	-	-
ヘリウム密度 (g/cc)	*	1260	1289	1275	1268
S, %	D-1552	11-125	1.14	1.19	1.33
灰分, %	D-2415	0.04	0.04	0.03	0.05

* ベックマンビクノメーターによつて 25°C で測定 (g/cc)。

ファイバーの処理:

さらに処理することなく、この軟化点の上がつたピッチ (AR-510-TF; 第 IV 表の実験 1009) をブンティンらの米国特許明細書第 3,615,995 号及びブンティンらの米国特許明細書第 3,684,415 号に記載のタイプのメルトブロー押出機へ供給する。これらの特許は熱可塑性物質のメルトブローの技法を述べており、この方法においては、溶融状のファイバー形成性熱可塑性樹脂を適当な径の複数のオリフィスから動いている不活性熱ガス流の中に押出し、このガスはこの溶融物質をファイ

バとして細くするようにオリフィスを取りかこんでいるかその近傍にある出口から吹き出し、これらのファイバーが一つのファイバー束を形成する。不活性熱ガス流はオリフィスから出るフィラメントと同じかあるいはそれより高い線速度で流れ、従つてフィラメントがこのガス流によつて引き出されるようになる。ファイバーはそれの流れの通路の中の受器上に集められて不織マントを形成する。

ファイバーは A-410-VR (実験番号 5521) を用いて同様につくられる。

安定化及び炭化

ファイバーを次に以下のように安定化する。AR-510-TF からつくつたファイバーが特に適していることがわかつた特殊な加熱サイクルによつて空気中でうまく安定化される。より具体的にいえば、第 2 図に示す安定化サイクルは 100 分以下の時間でファイバーを安定化するのに効果的に採用できることが実験的に決定されたが、この時間は商業的基準と調和する時間である。さらに

具体的にいえば、この 100 分サイクルはこのピッチファイバーを前駆体ピッチのガラス転移点 (T_g) (すなわち約 180°C [356°F]) より約 11°C (20°F) 低く約 50 分間保持することから成り立っている。続いて約 200°C (392°F) へ温度を上げ、30 分間その温度に保つ。温度を次に約 265°C (509°F) へ上げ、ファイバーを 10 分間保持する。最後に、ファイバーを約 305°C (581°F) へ加熱し、この温度で 10 分間保持する。これらのファイバーを約 1100°C (2000°F) へ酸素雰囲気中で 2 時間加熱してカーボンファイバーへ転化させたのちこれらのファイバーの物理的性質は第 VI 表に示されている。

「炭化」環境とは、酸化雰囲気またはファイバー表面内部または表面上に含浸された酸化性物質のいずれかを意味する。酸化雰囲気は空気、酸素、補強空気、酸素、オゾン、酸素酸化物、硫酸酸化物、などのようなガスから成り立ち得る。含浸された酸化性物質は硫酸、酸素酸化物、硫酸酸化物、過酸化、過硫酸塩、などのような多数の酸化剤

のいずれでもあり得る。

第 VI 表

性 質	AR-510-TF	A-410-VR
抗張力, 10 ³ psi (kg/cm ²)	53 (37)	41.2 (29)
ASTM D-3379		
ヤングモジュラス, 10 ⁸ psi (kg/cm ²)	43 (31)	4.1 (29)
ASTM D-3379		
直径, ミクロン	134	22
試験したファイバー数	11	10

A-410-VR からつくつたファイバーを安定化するためには、36 時間におよぶ加熱サイクルを必要とする。より具体的にいえば、これらのファイバーは約 152°C (306°F) の温度で 24 時間保持し、次いで 301°C (574°F) へ温度を上げ、そこで 12 時間保持することによつて安定化される。温度が上がりすぎるか時間が短かいと、ファイバーは溶融しはじめ、あとの工程で融着する。適切に処理されたときのファイバーはそれを 1200°C (2192°F) へ酸素雰囲気中で加熱することによつて炭化される。A-410-VR からつくつたカーボンファイバーの

物理的性質は第VI表に示され、第VII表に示す通りAR-510-TF からつくつたファイバーの性質とはほぼ等しいかあるいはやや劣っている。

上記の通り、AR-510-TF あるいは他の高軟化点のピッチ材料からつくつたファイバーの空気安定化に於ては、ファイバーがまずピッチ前駆体のガラス転移点より約6から11℃(10から20°F)低い温度へ加熱されその後約50分の時間の後に次に299-316℃(570-600°F)へファイバーが安定化されるまで加熱する場合に、空気安定化はるかに効果的であることが発見されたのである。ここでいう「ガラス転移点」はガラス状物質が膨脹係数の変化を受ける温度であり、ときにはそれは応力緩和に関連する。TFを測定するには熱機械的分析が適切な分析法である。用いる手順はピッチファイバーの小部分を磨砕しそれを0.25"直径×0.125"(6.3mm直径×3.2mm)のカップの中に詰めることから成る。円錐形のプローブをその表面と接触させ、10gの荷重をかける。プローブの侵入を、試料を10

℃/分で窒素雰囲気中で加熱するときの温度の関数として測定する。ガラス転移温度より6-11℃(10-20°F)低い温度に於ては、ファイバーはその硬さを保ち一方同時にその温度は満足すべき安定化がおこることを許容する。高温を示す。この温度はファイバー-ファイバーの融着がおこり得る温度より低い温度である。ファイバーをこの温度でスキャンを形成するのに十分な時間の間加熱したのち、次に、上げた温度が酸化されたファイバーのガラス転移温度より低くなるような速度で温度を上げることができる。カーボンファイバーの酸化中にガラス転移温度が上がり、熱上げ中にその温度をガラス転移温度より6から11℃(10から20°F)低く保つことによつて、ファイバーの望ましくない溶融がおこらないことが発見された。温度が上がると酸化速度が増し、逆に安定化時間が短くなる。

上記の諸表に於て認められるように、AR-510-TF ピッチファイバーはA-410-VR ファイバーよりもずっと短い時間で安定化できる。

実際に、安定化に要する時間はA-410-VR ピッチからつくつたファイバーよりもほぼ25倍長い。この安定化時間の短縮は一部にはピッチファイバーの軟化点上昇に基因しており、これはファイバーがずっと高い初期安定化温度へ加熱されることを可能にするものである。また実質的部分としてはより低い軟化点のピッチ材料からの場合と比べた前駆体ピッチ材料物質の反応性増加に基因している。

上記の通り、塗布膜蒸発器の使用は現在好ましい方法であり、なぜならば高い熱効率が高温への生成物の露出を減らすことに達がり、従つて粘度がより高い分散相すなわちメソフェーズの形成を最小化することになるからであり、このメソフェーズはファイバー形成作業に於て困難をもたらしかつ最終製品ファイバー中に組成的不連続領域を生じさせることになるものである。

安定化サイクルの短縮が大部分がピッチ材料の異なる化学的組成に基因することを示すために、次のテストを実施する。二つのピッチ、AR-510

-TF (実験1009)及びA-438-VR (実験5053)の試料を粉砕して-100メツシュ+200メツシュ(すなわち-150+75ミクロン)で篩にかけ、次に160℃(320°F)、182℃(360°F)、及び190℃(375°F)で循環する熱空気中で加熱する。試料を16時間と165時間の間の種々の時間でとり出す。試料を重量減とキシレン不溶分の両方について分析する。キシレン不溶分対時間を一次関係としてプロットすることによつて速度恒数を見出す。この評価からAR-510-TF (実験1009)はA-430-VR (実験5053)より実質的に早く酸化することがきめられる。計算した速度恒数は約25倍早く、実際の試験結果と合理的によく相関する姿である。15秒以下でつくつた本発明の高軟化点ピッチは従来のピッチよりも実質的により高い反応性をもっている。

塗布膜蒸発以外の各種方法を活性に悪い影響を及ぼすことなくピッチの軟化点を増すのに使用してよい。溶剤抽出、酸化、窒素による追い出し、

及びフラッシュ蒸留を用いてよい。各々の簡単な説明をここで行なう。

高軟化点ピッチ材料をつくるのに使える一つの方法は溶剤抽出である。三つの抽出方法が使用できる。それらは(1) 超臨界(supercritical)抽出、(2) 慣用的抽出、(7) 反溶剤抽出である。これらの方法はピッチが受ける温度を大いに下げ、従つてより良好なファイバー前駆体を提供する。抽出は低分子量物質を除去し従つて高軟化点高分子量のファイバー前駆体を残留させる一つの方法である。

超臨界抽出に於ては、ピッチを圧力容器の中にポンプで送り込みそこで溶剤の臨界圧以上の圧力で溶剤で連続的に抽出する。この目的に使用する普通の溶剤はノルマル炭化水素であるが、それに限定されることはない。可溶化されるピッチの部分と一緒に溶剤を一連の圧力段階降下容器へ除去しそこで溶剤をフラッシュさせる。ピッチの不溶部分を反応器の底からとり出す。この不溶部分をファイバー前駆体として使用する。この不溶部の

クロロホルム溶液を次に、ピッチに対して限定された溶解性をもつノルマル炭化水素のような溶剤で以て稀釈する。ノルマル炭化水素を添加すると、不溶のピッチが沈殿しはじめる。ノルマル炭化水素の添加完了後、溶液を尹過する。尹過によつて除かれる不溶部分は無機質不純物及び粒状物を含まない高軟化点ファイバー前駆体ピッチである。この不溶部分の軟化点はピッチ/クロロホルム溶液へのノルマル炭化水素の添加量によつて調節する。

高軟化点ファイバー前駆体ピッチをつくるのに用い得るもう一つの抽出方法は石油精製業者の溶剤脱アスファルトに於て使用されるような慣用的溶剤抽出である。ピッチを抽出容器中で抽出溶剤を用いて与えられた温度及び圧力に於て抽出する。この目的のための通常の溶剤はノルマル炭化水素であるが、それに限定されるものではない。可溶化されたピッチの部分と一緒に溶剤をフラッシュ蒸溜室へとり出しそこで溶剤を除く。ピッチの不溶部分を抽出尹の底からとり出す。この不溶部分

の軟化点は抽出を行なう温度を変えることによつて調節する。

超臨界抽出の一つの利点はファイバー前駆体ピッチを精製するのに使用できることである。ピッチが無機質不純物及び粒状物を含むことは前に述べた。少くとも95%のピッチを抽出する溶剤を用いることにより無機質不純物及び粒状物はピッチの5%以下を構成する不溶部の中に残り得る。この第一の抽出から得られるピッチの少くとも95%を次に上述の通り超臨界的に抽出して無機質不純物及び粒状物を含まない高軟化点ピッチ前駆体を生じさせる。

使用できる抽出のもう一つの方法は反溶剤抽出である。この抽出方法も無機質不純物及び粒状物を含まないファイバー前駆体ピッチをつくるのに使用できる。出発ピッチをクロロホルムのような溶剤に溶解し、これはピッチの少くとも95%を溶解する。このピッチ/クロロホルム溶液を次に小孔のフィルターを通して尹過する。この尹過段階は無機質不純物と粒状物を除去する。ピッチ/

の軟化点は抽出条件のきびしさを定めることによつて調節する。

高軟化点ピッチファイバー前駆体をつくるのに使用することができるもう一つの方法は酸化である。酸化は接触的であつても非接触的であつてもよい。ピッチを高温度にかける時間はきわめて長くそれ故酸化剤の温度が高くなりすぎないように注意が必要である。注意をよくすればメソフェーズを含まないピッチをつくるのが可能である。酸化は蒸溜によつて低分子量分子を除き、そして(または)それらを反応させてより大きい分子を形成させることによつて除く両者を含む方法である。酸化は回分式反応か連続式反応のいずれであることもできる。

ピッチは250-300℃の温度に於て回分式か連続式の酸化器中で酸化される。酸化用ガスは空気、酸素を増した空気、NO₂及びSO₂のようなガスのどれでもよい。留ましくないメソフェーズの形成を避けるために酸化器の温度が約300℃をこえないように注意せねばならない。この方

特開昭58-132079(13)

法は粗ましきの最も小さい技法の一つであり、ピッチをかなりの高温へさらす時間が大でメソフェーズ形成の危険があるからである。酸化は任意の数の酸化触媒の添加によつて接触的に実施することができる。これらの触媒は FeCl_3 、 P_2O_5 、パーオキサイド、 Na_2CO_3 、などを含む。触媒はまたファイバー安定化用触媒として作用し得るという点で別の機能も果たし得る。安定化は単純には一つの酸化工程である。

高軟化点ファイバー前駆体を製造するのに使用できるもう一つの方法はピッチと硫酸との反応である。硫酸はピッチの分子を脱水素し交差結合する点に於て酸素と全く同じ機能を果たす。硫酸はたいいていは小分子をそれを反応させるることによつて除く。硫酸はピッチが250-300℃へ加熱されたのちにゆつくりピッチへ添加する。硫酸を添加すると H_2S の発生があり、従つて注意が必要である。また、温度はメソフェーズの形成を避けるために300℃以下に調節せねばならない。この方法は粗ましきの最も小さい方法の一つであり、

それはまた、ピッチが長時間高温にさらされかつ硫酸がまた最終生成物中に入り込むからである。

もう一つの方法はピッチを約300℃の温度に保ちながら窒素で以てストリップングを行なうことから成る。例えば、ピッチの軟化点は次の手順に従つて窒素で以てストリップングを行なうことによつて上げることができる。300回/分の攪拌機を備えた反応器に商業的のA-240ピッチを半分充填する。反応器及びその内容物の温度を電気加熱マントルを使つて300℃へ上げる。窒素を攪拌されているピッチの中に5立方フィート/時/ポンド・ピッチ(63ℓ/時/kg・ピッチ)の割合で通す。塔頂物質を反応器頂部にある配管を通して排気し、燃焼させる。6時間後、ピッチを反応器からとり出し、メトラー軟化点装置(ASTM D-3104)を使つて軟化点が約250℃であることが測定され、変性したコンラッドソカーボン(ASTM 2416)が81.0であることが測定される。ストリップング用ガスとして過熱スチームで以てこの同じ方法を繰返すことができる。

高軟化点ピッチは平衡フラッシュ蒸留がまを使用することによつてつくることができる。このような装置に於ては、液状のA-240ピッチを予熱帯の中にポンプで移送し、そこで供給原料をフラッシュ温度へ加熱する。加熱直後、供給原料をフラッシュ帯の中に入れる。この帯は真空下の大きくて十分加熱された容器であり、ここで揮発分は液相から逃がされる。蒸気を凝縮させ、塔頂配管を経て回収し、一方、液状塔底物は底の開口から流出させて捕集し、カーボンファイバー前駆体として使用する。

変形:

結実施例は単に説明用であり、本発明が各種の変形及び変更を受け易く、それらは当業熟練者にとっては本願を一読することによつて明らかとなることは理解されるであらう。

4. [図面の簡単な説明]

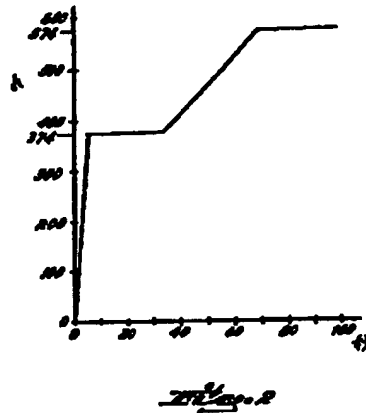
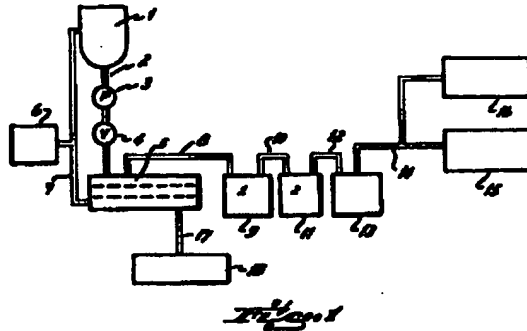
第1図はアーチザンロートサーム式滲布膜蒸発器を使用する系の模型図であり、ピッチ材料の軟化点を上げるための短時間高温処理を行うもので

ある。第2図はピッチファイバーの安定化操作の温度と時間の関係を示す一例である。

1 溶解タンク	10 配管
3 ゼニスポンプ	12 導管
5 滲布膜蒸発器	14 配管
6 貯槽	15 真空ポンプ
8 配管	16 補助真空ポンプ

特許出願人 アシユランド・オイル・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
(外4名)



第1頁の続き

優先権主張 ③1982年12月3日③米国(US)
①446535

⑦発明者 フランク・エッチ・トリル
アメリカ合衆国ウエスト・バー
ジニア州25705ハンチントン・
ロランド・パート・ドライブ70
⑧発明者 ノーマン・ダブリュー・ホール
アメリカ合衆国ケンタッキー州
41101アシュランド・ブエナ・
ビスタ202

手続補正書

昭和58年/月/日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第 219116 号

2. 発明の名称

カーボンファイバーとその原料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称 アシュランド・オイル・インコーポレーテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)
氏名 (2770) 弁理士 湯浅 恭三

5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕の欄

6. 補正の内容

別紙の通り



(別紙)

1. 特許請求の範囲を下記に補正する。

- 『(1) 安定化時間が短い、カーボンファイバー製造用に特に適した石油ピッチであつて；ピッチ中に存在する水素のモル数を基準として約20モル%から約40モル%のアルファ水素を含む芳香族分の多い石油ピッチから成り、少くとも約250℃の軟化点、約15重量%から約40重量%のキシレン不溶分、約0重量%から約5.0重量%のキノリン不溶分、約0.1重量%から約4重量%の硫黄含有量、6.5重量%から90重量%のコーキング値、及び0%から約5重量%のメソフェーズを持つ、石油ピッチ。
- (2) 軟化点が少くとも265℃であり全水素原子のうちのベータ水素原子のパーセンテージが好ましくは2%から15%、より好ましくは約6%から10%である、特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質。
- (3) キシレン不溶分が18%から35%であり、コーキング値が75重量%から85重量%であ

してその後ファイバーを炭化させる、ことから成るカーボンファイバー製造方法。

- 04 ピッチの軟化点が少くとも265℃である、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
- 05 ピッチの軟化点が少くとも290℃である、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
- 06 第一の温度が約175℃であり、最高の温度が285℃を超える、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
- 07 第一の温度が約175℃であり、第二の温度が300℃を超える、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
- 08 ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第9項に記載の方法。
- 09 ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第10項に記載の方法。
- 0A ファイバーをメルトブローによつてつくる、特許請求の範囲第11項に記載の方法。
- 0B ファイバーを不活性雰囲気中で約1200℃の温度へ加熱することによつてあとで炭化させ

り、硫黄含有量が1.6%から2.8%であり、キノリン不溶物が1.0%より少ない、特許請求の範囲第2項に記載のピッチ物質。

- (4) 軟化点が少くとも290℃である、特許請求の範囲第3項に記載のピッチ物質。
- (5) 特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質からつくられるカーボンファイバー。
- (6) ファイバーの直径が1ミクロンまたはそれより大きい、特許請求の範囲第5項に記載のカーボンファイバー。
- (7) 特許請求の範囲第3項に記載のピッチ物質からつくられるカーボンファイバー。
- (8) ファイバーの直径が1ミクロンまたはそれより大きい、特許請求の範囲第7項に記載のカーボンファイバー。
- (9) 特許請求の範囲第1項に記載のピッチ物質からファイバーを形成させ、このファイバーをそのガラス転移温度より6℃から11℃低い第一の温度へ炭化環境中で加熱し、次いで温度をより高温へ上げてファイバーを不融とさせ、そ

る、特許請求の範囲第9項に記載の方法。

- 0C ファイバーを不活性雰囲気中で約1200℃の温度へ加熱することによつてあとで炭化させる、特許請求の範囲第14項に記載の方法。
- 09 ファイバーを不活性雰囲気中で約3000℃の温度へ加熱することによつてあとで黒鉛化させる、特許請求の範囲第14項に記載の方法。
- 0A 分子量が600より小さい分子種の実質的量を除去しそれによつて少くとも250℃の軟化点をもつピッチがつくられることから成る、約75℃から130℃の軟化点および少量の芳香族炭化水素不溶分をもつ炭化されていないサーマル石油ピッチからカーボンファイバー前駆体を製造する方法。
- 0B 除去段階が上記の変性されていないサーマルピッチを低分子量種の除去に必要とする短時間の間昇温にさらすことを含む、特許請求の範囲第20項に記載の方法。
- 0C 変性されていないピッチを低分子量物質の実質的量を除去する十分な時間の間昇温にさら

しそれによつて250℃以上の軟化点をもつピッチがつくられることから成り、上記の時間と温度をこのようにつくられるピッチ物質中にできるだけ多くのアルキル基を保存するように選ぶ、約75℃から130℃の軟化点と少量の芳香族不溶分とをもつ変性されていないサーマル石油ピッチからファイバー前駆体物質を製造する方法。

四 時間が5秒から15秒であり、温度が約375℃である、特許請求の範囲第22項に記載の方法。

24(a) デカント油、スラリー油、あるいは他の残油から誘導される石油ピッチを得、このピッチがその中の水素の全重量を基準として約20%から40%のアルファ水素と2%から約15%のベータ水素原子とを含み、このピッチが少くとも約250℃の軟化点、約15重量%から約40重量%のキシレン不溶分、約0.1重量%から約5重量%のキノリン不溶分、約0.1重量%から約4重量%の硫黄含

量、約65重量%から約90重量%のコーキング値、及び約0%から約5重量%のメソフェーズ含量をもち、

(b) このピッチを熔融し、それからファイバーを形成し、

(c) このファイバーを約100分より短い時間の間約285℃をこえる温度で空気またはその他の酸化体と接触させることによつて安定化させる、

各段階の組合わせから成る、カーボンファイバー及び(または)グラファイトファイバーへ容易に転化し得る前駆体であるピッチファイバーの製造方法。

四(a) 実質的にすべてのパラフィン系流動接触分解工程に於ておよび/または抽出によつて除去した清澄なスラリー油またはサイクル油を熱的に処理して沸点が約315℃から540℃の芳香族炭化水素分の多い油を製造し、

(b) 約387℃から約1267℃の軟化点をもつ熱的に分解した石油ピッチをつくるのに十

分な温度と圧力に於てかつ十分な時間の間、この高芳香族質油を熱的に分解し、

(c) 前記工程の生成物を約0.1から約0.5トールで約710°Fの温度に於て約5から約15秒の範囲の時間の間、真空蒸溜にかける、

各工程の組合わせから成る方法によつて上記ピッチを製造する、特許請求の範囲第24項に記載の方法。』